

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012627776

WPI Acc No: 1999-433880/ 199937

XRAM Acc No: C99-128048

XRPX Acc No: N99-323209

Developer for electrophotography - comprising toner particles and metal
oxide particles consisting of silicon-based oxide

Patent Assignee: MINOLTA CAMERA KK (MIOC); MINOLTA CO LTD (MIOC)

Inventor: EBISU O; MACHIDA J; WADA M

Number of Countries: 002 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 11174721	A	19990702	JP 97342645	A	19971212	199937 B
US 6130020	A	20001010	US 98208005	A	19981209	200052

Priority Applications (No Type Date): JP 97342645 A 19971212; JP 97342643 A
19971212

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 11174721	A		6	G03G-009/08	
-------------	---	--	---	-------------	--

US 6130020	A			G03G-009/097	
------------	---	--	--	--------------	--

Abstract (Basic): JP 11174721 A

A developer consists of: (a) toner particles contg. at least a binder resin and a colouring agent; and (b) metal oxide particles added to the toner particles. The metal oxide particles consist of $\text{SixAyO}(4x+yz)/2$. A = a metal element; z = valence of A; and $x/y = 1-25$.

USE - The developer is used in a copying machine or a printer and finds its application in electrophotography.

ADVANTAGE - The use of the metal oxide particles enables adjustment of electrification and retains the initial electrification even over long term repeated use.

Dwg.0/0

Title Terms: DEVELOP; ELECTROPHOTOGRAPHIC; COMPRISE; TONER; PARTICLE; METAL
; OXIDE; PARTICLE; CONSIST; SILICON; BASED; OXIDE

Derwent Class: G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/08; G03G-009/097

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-174721

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月2日

(51) Int.Cl.⁶
G 0 3 G 9/08

識別記号

F I
G 0 3 G 9/08

3 7 4

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-342645

(22) 出願日 平成9年(1997)12月12日

(71) 出願人 000006079
ミノルタ株式会社
大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号
大阪国際ビル
(72) 発明者 和田 実
大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号
大阪国際ビル ミノルタ株式会社内
(72) 発明者 町田 純二
大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号
大阪国際ビル ミノルタ株式会社内
(72) 発明者 蛭子 修
大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号
大阪国際ビル ミノルタ株式会社内
(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外2名)

(54) 【発明の名称】 電子写真用現像剤

(57) 【要約】

【課題】 金属酸化物微粒子による帯電量調整が可能で、長期間の連続使用においても帯電特性が安定な電子写真用現像剤を提供すること。

【解決手段】 少なくとも結着樹脂と着色剤とを含有するトナー粒子と、トナー粒子に対し添加される金属酸化物微粒子とからなる電子写真用現像剤において、金属酸化物微粒子が組成式 $S i_x A_y O_{(4x+yz)/2}$ (式中、Aは金属元素を示し、zはAの価数を表す。) により表され、 x/y が1~25であることを特徴とする電子写真用現像剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂と着色剤とを含有するトナー粒子と、トナー粒子に対し添加される金属酸化物微粒子とからなる電子写真用現像剤において、金属酸化物微粒子が組成式 $Si_xA_yO_{(4x+yz)/2}$ (式中、Aは金属元素を示し、zはAの価数を表す。) により表され、 x/y が1～25であることを特徴とする電子写真用現像剤。

【請求項2】 金属酸化物微粒子がトナー粒子に対して外添されていることを特徴とする請求項1に記載の電子写真用現像剤。

【請求項3】 組成式 $Si_xA_yO_{(4x+yz)/2}$ (式中、Aは金属元素を示し、zはAの価数を表す。) により表される金属酸化物微粒子とは異なる平均一次粒径20nm以下の無機微粒子をさらに外添することを特徴とする請求項1または2に記載の電子写真用現像剤。

【請求項4】 組成式 $Si_xA_yO_{(4x+yz)/2}$ のAがAlであることを特徴とする請求項1または2に記載の電子写真用現像剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は複写機やプリンター等に使用される電子写真用現像剤に関し、詳しくは金属酸化物微粒子により帯電量が調整され、長期間の連続使用においても帯電特性が安定している電子写真用現像剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、電子写真用現像剤において帯電量はニグロシン、四級アンモニウム塩等の荷電制御剤により調整されてきた。しかし、後処理剤の技術が進むにつれ、後処理剤により帯電量の調整を行うことが可能になってきた。その方法としては、異なる2種以上の後処理剤を添加し、その添加比率により調整する方法、また後処理剤表面にカップリング処理を施したものを現像剤に添加することで調整する方法等が挙げられる。例えば、特公昭53-22447号公報では現像剤の構成成分としてアミノシランで処理した金属酸化物粒子を含有させた正荷電制御性の現像剤が得られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、このような後処理剤の表面改質を用いた方法では、表面の安定性が得られず、長期間の連続使用をすることで処理表面の変質、及び劣化により、初期の帯電特性が保持できないという問題があった。また、異なる2種以上の後処理剤を用いた場合でも連続使用により、1種の後処理剤だけが選択的にトナー粒子表面からはずれることで帯電のバランスをくずしてしまうなど、初期帯電特性の保持が難しかった。このように帯電安定性が低いと、複写の繰り返しによって複写画像に地肌カブリが発生し、問題となる。

【0004】 本発明は上記事情に鑑みなされたものであって、金属酸化物微粒子による帯電量調整が可能で、長期間の連続使用においても帯電特性が安定な電子写真用現像剤を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、少なくとも結着樹脂と着色剤とを含有するトナー粒子と、トナー粒子に対し添加される金属酸化物微粒子とからなる電子写真用現像剤において、金属酸化物微粒子が組成式 $Si_xA_yO_{(4x+yz)/2}$ (式中、Aは金属元素を示し、zはAの価数を表す。) により表され、 x/y が1～25であることを特徴とする電子写真用現像剤に関する。

【0006】 本発明においては、トナー粒子に添加される金属酸化物微粒子の表面だけを改質するのではなく、添加される金属酸化物微粒子の一粒一粒の組成を変化させて、当該金属酸化物微粒子自体の帯電量を調整し、これをトナー粒子に添加することにより、電子写真用現像剤の帯電安定性が向上すること、すなわち初期の帯電特性が長期間の連続使用においても維持されることを見いだした。

【0007】 以下、金属酸化物微粒子が、少なくとも結着樹脂および着色剤からなるトナー粒子に外添される場合について本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、すなわち当該金属酸化物微粒子はトナー粒子内部に存在すべくトナー粒子製造過程で添加(内添)されてもよい。なお、本発明においては金属酸化物微粒子はトナー粒子表面近傍に存在する方が帯電量調整の効果が高いために、トナー粒子に外添されることが望ましい。本明細書中、「外添」とは一旦得られたトナー粒子に添加し、混合することを意味するものとする。

【0008】 本発明において添加される金属酸化物微粒子は組成式 $Si_xA_yO_{(4x+yz)/2}$ によって表される。式中、Aは金属元素を示し、好ましくはアルミニウム、ホウ素、チタン、亜鉛、バナジウム等を示し、より好ましくはアルミニウム、ホウ素またはチタンを示す。zは用いられた金属元素Aの価数を表す。また、上記組成式において x/y は1～25、好ましくは1～20、より好ましくは1～10である。 x/y が1未満であったり、25を越えると、当該金属酸化物微粒子を添加しても、得られる電子写真用現像剤の帯電安定性は向上しない。

【0009】 x/y が1～25の金属酸化物微粒子としては、例えば、以下の表1に記載の組成式を有する金属酸化物微粒子が挙げられる。なお、表1には組成式中のAがアルミニウム(Al)、ホウ素(B)およびチタン(Ti)の場合についての組成式ならびにそれぞれの組成式における Al_2O_3 、 B_2O_3 または TiO_2 の組成比(重量%)を例示する。

【0010】

【表1】

$Si_xA_yO_{(4x+y)/2}$					
AがAlのとき		AがBのとき		AがTiのとき	
組成式	Al ₂ O ₃ 比 (wt%)	組成式	B ₂ O ₃ 比 (wt%)	組成式	TiO ₂ 比 (wt%)
Si ₂ Al ₂ O ₇	45.90	Si ₂ B ₂ O ₇	36.70	SiTiO ₄	57.10
Si ₃ Al ₂ O ₉	36.10	Si ₃ B ₂ O ₉	27.90	Si ₂ TiO ₅	39.90
Si ₄ Al ₂ O ₁₁	29.80	Si ₄ B ₂ O ₁₁	22.50	Si ₃ TiO ₈	30.70
Si ₅ Al ₂ O ₁₃	25.30	Si ₅ B ₂ O ₁₃	18.80	Si ₄ TiO ₁₀	24.90
Si ₁₅ Al ₂ O ₃₃	10.20	Si ₁₅ B ₂ O ₃₃	7.20	Si ₅ TiO ₁₂	21.00
Si ₂₀ Al ₂ O ₄₃	7.80	Si ₂₀ B ₂ O ₄₃	5.50	Si ₁₅ TiO ₃₂	8.10
Si ₂₅ Al ₂ O ₅₃	6.40	Si ₂₅ B ₂ O ₅₃	4.40	Si ₂₀ TiO ₄₂	6.20
Si ₃₀ Al ₂ O ₆₃	5.40			Si ₂₅ TiO ₅₂	5.00
Si ₃₅ Al ₂ O ₇₃	4.60				

【0011】本発明に使用される金属酸化物微粒子は仕事関数としては4.0～5.0eVを有する。仕事関数とは結晶表面から1個の電子を表面のすぐ外側に取り出すのに必要な最小のエネルギーをいい、本発明に使用される金属無機微粒子においてはトナーの帯電性と密接に関わる値であり、すなわちこれを制御することで金属酸化物微粒子の帯電性を一層容易に調整でき、さらにはそれを添加したトナーの帯電性の調整が可能となる。当該仕事関数が4.0eV未満であったり、5.0eVを越えたりすると、当該金属酸化物微粒子を添加しても電子写真用現像剤の帯電安定性が向上しないおそれがある。

【0012】本発明においては、トナーの帯電性および流動性の観点から金属酸化物微粒子の比表面積は10～400m²/g、好ましくは40～200m²/gであることが望ましい。

【0013】本発明の金属酸化物微粒子の製造方法としては上記組成式を有するものが製造できれば、特に制限されるものではないが、例えば、公知の気相法による製造方法等が挙げられる。気相法とは、金属ハロゲン化合物を高温下で蒸気相酸化することにより、金属酸化物微粒子を生成する方法であり、ケイ素ハロゲン化合物と合わせて、上記組成式中のAに相当する金属のハロゲン化合物を様々な割合で用いて、上記組成の金属酸化物微粒子を生成することができる。

【0014】このようにして製造される金属酸化物微粒子には、通常、上記金属ハロゲン化合物に含まれる不純物が含有されるが、本発明においては本発明の効果に悪影響を及ぼさない範囲内であれば、不純物が含有されていてもよく、好ましくは10重量%以下が望ましい。

【0015】このような金属酸化物微粒子はトナー粒子

100重量部に対して0.01～5重量部、好ましくは0.1～3重量部の割合で添加される。添加量が0.01重量部未満であると帯電量調整に対し効果がなく、一方、5重量部を超えて添加するとキャリアへの移行量が増えてくるため、耐久性能が落ちてしまう。

【0016】また、本発明においては上記組成の金属酸化物微粒子とは異なる平均一次粒径20nm以下、好ましくは6～18nmの無機微粒子を併せてトナー粒子に外添することによってさらに良い帯電性と流動性を得ることができる。当該無機微粒子としては、従来から流動化剤として知られている公知の無機微粒子、例えば、シリカ、アルミナ、酸化ホウ素、酸化チタン、フッ化マグネシウム、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化チタン、炭化ジルコニウム、窒化ホウ素、窒化チタン、窒化ジルコニウム、マグネタイト、二硫化モリブデン、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛等が挙げられ、好ましくはシリカである。なお、これらの無機微粒子は、環境安定性の観点からシランカップリング剤、チタンカップリング剤、高級脂肪酸、シリコーンオイル等で疎水化処理して用いることが望ましい。当該無機微粒子の添加量は上記金属酸化物微粒子の添加量との合計量で、トナー粒子100重量部に対して0.01～5重量部、好ましくは0.1～3重量部であることが望ましい。

【0017】本発明において上記の金属酸化物微粒子はトナー粒子に外添される。本発明において使用されるトナー粒子は後述する結着樹脂、着色剤およびその他の所望の添加剤を用いて、混練・粉碎法、懸濁重合法、乳化重合法、乳化分散造粒法、カプセル化法等その他の公知の方法により製造することができる。これらの製造方法

の中で、製造コストおよび製造安定性の観点から混練・粉碎法を採用することが好ましい。

【0018】例えば、混練・粉碎法は、結着樹脂および着色剤等のトナー粒子成分をヘンシェルミキサー等の混合機で混合する工程、この混合物を溶融・混練する工程、この混練物を冷却後粉碎する工程、得られた粉碎粒子を分級する工程によりトナー粒子を製造する。本発明のトナー粒子は、体積平均粒径を4~10 μ m、好ましくは6~9 μ mに調整することが画像の高精細再現性の観点から好ましい。

【0019】本発明において使用される結着樹脂としては、例えば、ポリエステル、ポリスチレン、スチレン-アクリル系樹脂、およびメタクリル樹脂、ならびにこれらの誘導体や混合物を使用することができる。

【0020】また、着色剤としては以下の顔料や染料が例示できる。黒色顔料としては、カーボン・ブラック、酸化銅、二酸化マンガ、アニリンブラック、活性炭、フェライト、マグネタイトなどを使用することができる。黄色顔料としては、黄鉛、亜鉛黄、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、ミネラルファストイエロー、ニッケルチタンイエロー、ネーブルスイエロー、ナフトールイエローS、バンザーイエローG、バンザーイエロー10G、ベンジジンイエローG、ベンジジンイエローGR、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエローNCG、タートラジンレヘキなどを使用することができる。

【0021】赤色顔料としては、赤色黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラズロンオレンジ、バルカンオレンジ、インダスレンブリリアントオレンジRK、ベンジジンオレンジG、インダスレンブリリアントオレンジGK、ベンガラ、カドミウムレッド、鉛丹、パーマネントレッド4R、リソールレッド、ピラズロンレッド、ウオッチングレッド、レーキレッドC、レーキレッドD、ブリリアントカーミン6B、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、アリザリンレーキ、ブリリアントカーミン3B、パーマネントオレンジGTR、バルカンファストオレンジGG、パーマネントレッドF4RH、パーマネントカーミンFBなどを使用することができる。青色顔料としては、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルーなどを使用することができる。なお、これらの着色剤の添加量は特に限定的ではないが、通常、結着樹脂100重量部に対して1~20重量部、好ましくは3~15重量部になるようにする。

【0022】上記の結着樹脂や着色剤などの他に添加されるその他所望の添加剤としては磁性体、荷電制御剤およびオフセット防止剤等が挙げられ、具体的には磁性体としては、マグネタイト、 γ -ヘマタイトあるいは各種フェライト等がある。

【0023】荷電制御剤については特に制限されるもの

ではなく、正荷電制御剤としては例えばニグロシン染料、トリフェニルメタン系化合物、4級アンモニウム塩系化合物等が挙げられ、負荷電制御剤としては例えば、サリチル酸金属錯体、含金アゾ染料、カリックスアレン化合物、含ホウ素化合物等が挙げられる。添加量としては結着樹脂100重量部に対して0.1~10重量部になるように添加される。

【0024】また、オフセット防止剤としても特に制限されることはなく、例えばポリエチレンワックス、酸化型ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、酸化型ポリプロピレンワックス、カルナバワックス、サザールワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス、ホホバ油ワックス、蜜ろうワックス等が使用可能である。このようなワックスの添加量は、結着樹脂100重量部に対して0.5~5重量部、好ましくは1~3重量部が好ましい。

【0025】本発明の現像剤は上記の金属酸化物微粒子を、上記トナー粒子成分からなるトナー粒子に添加し、ヘンシェルミキサー等の混合機により混合することにより得られる。なお、上記の金属酸化物微粒子をトナー粒子中に内添する場合、すなわちトナー粒子の製造過程で添加する場合は、他のトナー粒子成分と同様に最初の混合工程で添加される。

【0026】本発明の現像剤は、キャリアを使用しない1成分現像剤、キャリアとともに使用する2成分現像剤いずれにおいても使用可能である。本発明のトナーとともに使用するキャリアとしては、公知のキャリアを使用することができ、例えば、鉄粉、フェライト等の磁性粒子よりなるキャリア、磁性粒子表面を樹脂等の被覆剤で被覆したコートキャリア、あるいはバインダー樹脂中に磁性体微粉末を分散してなるバインダー型キャリア等いずれも使用可能である。このようなキャリアとしては体積平均粒径が15~100 μ m、好ましくは20~80 μ mのものが好適である。

【0027】以上のようにして得られた現像剤は長期間の連続使用においても帯電特性が低下することなく、初期の帯電特性を維持することができ、このため繰り返しの複写によっても地肌カブリのない良好な複写画像を提供することができる。本発明を以下の実施例によりさらに詳しく説明する。

【0028】

【実施例】(トナー粒子の製造) スチレン-アクリル系樹脂($T_m=118^{\circ}\text{C}$ 、 $T_g=68^{\circ}\text{C}$)100重量部、カーボンブラック(モーガルL:キャボット社製)8重量部、低分子量ポリプロピレン(ビスコール550P:三洋化成社製)3重量部をヘンシェルミキサーで十分に混合し、2軸押し出し機で混練後冷却した。混練物をジェットミルを用いて粉碎し、風力により分級することで体積平均粒径9 μ mのトナー粒子を得た。

【0029】実施例1

組成重量比が $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=70/30$ であるとされる金属酸化物微粒子を(株)高純度化学研究所より入手し、蛍光X線分析による元素分析に供したところ、組成比は $\text{Si}_{5.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_{13}$ であると同定された。当該金属酸化物微粒子の比表面積計(MS-12:QUANTA C HROME社製)による比表面積の測定、及び接触電位差計(SSV11-10:川口電機社製)による仕事関数の測定を行った。それらの結果については表2にまとめて示した。この金属酸化物微粒子を上記トナー粒子100重量部に対して0.8重量部添加してミキサーで2分攪拌し、現像剤を得た。

【0030】実施例2

組成重量比が $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2=70/30$ であるとされる金属酸化物微粒子を(株)高純度化学研究所より入手し、蛍光X線分析による元素分析に供したところ、組成比は $\text{Si}_{4.1}\text{Ti}_{1.0}\text{O}_{10.2}$ であると同定された。当該金属酸化物微粒子の比表面積および仕事関数を実施例1においてと同様に測定し、表2に示した。以下、実施例1と同様にして現像剤を得た。

【0031】実施例3

組成重量比が $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3=95/5$ であるとされる金属酸化物微粒子を(株)高純度化学研究所より入手し、蛍光X線分析による元素分析に供したところ、組成比は $\text{Si}_{6.8}\text{B}_{1.0}\text{O}_{15.1}$ であると同定された。当該金属酸化物微粒子の比表面積および仕事関数を実施例1においてと同様に測定し、表2に示した。以下、実施例1と同様にして現像剤を得た。

【0032】実施例4

上記トナー粒子100重量部に実施例1で用いた金属酸化物微粒子0.8重量部と併せて疎水性シリカ(R-974:日本アエロジル社製、仕事関数4.89、比表面積 $179\text{m}^2/\text{g}$)0.1重量部を添加してミキサーで2分攪拌し、現像剤を得た。金属酸化物微粒子の比表面積および仕事関数を実施例1においてと同様に測定し、表2に示した。

【0033】比較例1

上記トナー粒子100重量部に疎水性シリカ(RA200H:日本アエロジル社製)0.8重量部を添加してミキサーで2分攪拌し、現像剤を得た。当該無機微粒子の比表面積および仕事関数を実施例1においてと同様に測定し、表2に示した。

【0034】比較例2

上記トナー粒子100重量部に疎水性シリカ(R-974:日本アエロジル社製)0.6重量部およびアルミナ微粒子(RX-C:日本アエロジル社製)0.2重量部を添加してミキサーで2分攪拌し、現像剤を得た。これら無機微粒子の混合物(重量比: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3/1$)の比表面積および仕事関数を実施例1においてと同様に測定し、表2に示した。

【0035】

【表2】

	重量比		x/y	組成式	比表面積 (m^2/g)	仕事関数
	SiO_2	他の金属酸化物				
実施例1	70%	(Al_2O_3) 24%	2.5	$\text{Si}_{5.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_{13}$	45	4.19
実施例2	68%	(TiO_2) 22%	4.1	$\text{Si}_{4.1}\text{Ti}_{1.0}\text{O}_{10.2}$	43	4.62
実施例3	82%	(B_2O_3) 7%	6.8	$\text{Si}_{6.8}\text{B}_{1.0}\text{O}_{15.1}$	99	4.62
実施例4*	70%	(Al_2O_3) 24%	2.5	$\text{Si}_{5.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_{13}$	45	4.19
比較例1	99%以上	—	100以上	—	165	4.01
比較例2**	75%	(Al_2O_3) 25%	—	—	152	4.16

* 実施例4においては疎水性シリカ(R-974)をさらに外添した。

** 比較例2においては疎水性シリカ(R-974)およびアルミナ微粒子(RX-C)を外添した。

【0036】(評価方法) 実施例および比較例の現像剤と、後述するようにして得られたキャリアを現像剤/キャリア=5/95の割合で混合し、2成分現像剤を調整した。この現像剤をEP470Z(ミノルタ社製)に搭載し、B/W比6%のチャートを用い、1万枚の耐久試験を 23°C 45RH%にて行った。この耐久試験の前後において帯電量の測定および地肌上のトナーカブリの目視によるランク付けを行った。ランク付けについては以上に従って行い、×は実使用不可能であり、△以上が実使用可能であり、○は望ましく、◎はより望ましい。評価結果および測定結果については表3に示した。

【0037】カブリ

◎；画像にカブリは全く生じなかった；
 ○；画像にカブリはほとんど生じなかった；
 △；画像にカブリが若干生じたものの、実用上問題はなかった；

×；画像にカブリが生じ、実用上問題があった。

【0038】帯電量の測定

ブローオフ法により測定を行った。

【0039】

【表3】

	耐久試験前		耐久試験後	
	帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	地肌カブリ	帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	地肌カブリ
実施例1	21.4	◎	19.9	○
実施例2	18.3	○	17.1	△
実施例3	18.2	○	16.8	△
実施例4	21.6	◎	20.4	◎
比較例1	18.3	○	11.2	×
比較例2	18.5	○	13.9	×

【0040】（キャリアの製造例）ポリエステル樹脂（NE-1110：花王社製）100重量部、無機磁性粉（EPT-1000：戸田工業社製）500重量部、カーボンブラック（MA#8：三菱化学社製）2重量部をヘンシェルミキサーにより十分粉碎、混合し、押し出し混練機を用いて溶融、混練した混練物を冷却、粗粉碎後、ジェットミルで微粉碎し、さらに風力分級機で分級して、平均粒径 $5.5\mu\text{m}$ のバインダー型磁性キャリアを得た。

【0041】

【発明の効果】本発明の現像剤は金属酸化物微粒子の添加による帯電性の調整が可能であり、長期間の繰り返し使用によっても初期の帯電性を保持することができる。さらには、本発明の現像剤に、金属酸化物微粒子とは異なる20nm以下の無機微粒子を併せて用いることにより、長期間の繰り返し使用時の複写画像上における地肌カブリ等の問題をより効果的に解決することができる。